

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-327138

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09C 3/10

(21)Application number : 2001-134284

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 01.05.2001

(72)Inventor : YATAKE MASAHIRO
MIYABAYASHI TOSHIYUKI

(54) INK SET FOR INK JET RECORDING AND METHOD FOR INK JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink for ink jet recording, printable to any media such as plain paper, mat coated paper and gloss paper, free from color mixing trouble, enabling the printing with sufficient color development and having excellent ejection stability, storage stability, water resistance, gas resistance and light resistance and provide an ink jet recording apparatus.

SOLUTION: The ink set for ink jet recording is provided with at least a black ink and an ink other than black color, provided that pigments are used as the coloring materials of the inks, the coloring material of the black ink is carbon black and/or pigment dispersed in water in the absence of a dispersing agent and encapsulated with a polymer, the coloring material of the ink other than black color is a pigment encapsulated with a polymer and the ionicity of the coloring material for the black ink is different from that of the coloring material for the ink other than black color. The method for the ink jet recording is characterized, in the case of using a black ink dispersed in the absence of a dispersing agent, by the use of mainly the black ink when the printing medium is a plain paper and mainly a composite black color developed by the inks other than black color when the medium is a gloss paper or mat coated paper.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-327138
(P2002-327138A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 C 3/10	4 J 0 3 7
C 0 9 C 3/10		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-134284(P2001-134284)

(22) 出願日 平成13年5月1日 (2001. 5. 1)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 矢竹 正弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 宮林 利行

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅替 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクセットおよびインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 普通紙、マット紙および光沢紙など媒体を選ばず、混色が生じにくく、十分な発色のある印字が可能であり、さらに吐出安定性、保存安定性、耐水性、耐ガス性および耐光性に優れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録装置を提供する。

【解決手段】 本発明のインクジェット記録用インクセットは少なくとも黒色インクと黒色以外のインクを備えてなるインクジェット記録用インクセットにおいて、色材に顔料を用い、その黒色インクには分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックおよび／または顔料をポリマーで包含した着色剤、その黒色以外のインクには顔料をポリマーで包含した着色剤を用い、その黒色インクに用いる着色剤とその黒色以外のインクに用いる着色剤のイオン性が異なることを特徴とする。また、本発明のインクジェット記録方法は前記分散剤なしに分散させた黒色インクを用いる場合、媒体が普通紙のときには主としてその黒色インクを用い、光沢紙およびマット紙のときには主としてその黒色以外のインクによるコンポジットブラックの黒色であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも黒色インクと黒色以外のインクを備えてなるインクジェット記録用インクセットにおいて、色材に顔料を用い、該黒色インクには分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックおよび／またはカーボンブラックをポリマーで包含した着色剤を用い、該黒色以外のインクには顔料をポリマーで包含した着色剤を用い、且つ該黒色インクに用いる着色剤と該黒色以外のインクに用いる着色剤のイオン性が異なることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項2】 前記黒色インクがカチオン性基によってカーボンブラックが水に分散可能であり、前記黒色以外のインクがアニオン性基によって該黒色以外の顔料を水に分散可能とすることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項3】 前記黒色インクがアニオン性基によってカーボンブラックが水に分散可能であり、前記黒色以外のインクがカチオン性基によって該黒色以外の顔料を水に分散可能とすることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項4】 前記アニオン性基がカルボキシル基、スルホン酸基、磷酸基および／または硼酸基であり前記カチオン性基が4級アンモニウム塩基である請求項2または3記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項5】 前記黒色インクおよび前記黒色以外のインクがいずれも少なくとも水を含有し、前記黒色インクおよび前記黒色以外のインクのうち少なくとも一方がアセチレングリコールおよび／またはアセチレナルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質を含有することを特徴とする請求項1～4記載のインクジェット記録用インクセット。

式(1)

[化1]

$RO-(EP)_n-M$

R:炭素数4～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、フェニルアルキル基および／またはナフチル基

O:酸素

EP:エチレンオキシ基および／またはプロピレンオキシ基の繰り返し

n:分子中の平均値であり1～30

M:水素原子、スルホン酸塩、磷酸塩および／または硼酸塩

【請求項6】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレナルコール系界面活性剤、ジエチレングリ

コールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物の添加量が0.5重量%(以下、「%」とも示す)以上30%以下であることを特徴とする請求項5に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項7】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレナルコール系界面活性剤の添加量が0.1～5%であることを特徴とする請求項5または6記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項8】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレナルコール系界面活性剤とジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上を同時に添加されてなることを特徴とする請求項5～7記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項9】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレナルコール系界面活性剤の添加量が0.1～0.5%でありジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上の添加量が1%以上であることを特徴とする請求項5～8記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項10】 前記顔料を包含するポリマーが、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分とすることを特徴とする請求項1～9記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項11】 前記顔料をポリマーで包含した着色剤が少なくとも重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体で該顔料を包含したものおよび／または転相乳化で作成されることを特徴とする請求項1～10記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項12】 前記顔料をポリマーで包含した着色剤は、重合性基を有する分散剤で該顔料を分散させた後、該分散剤と共重合可能なモノマーと重合開始剤を用いて水中で乳化重合されたものであることを特徴とする請求項1～11記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項13】 前記分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールが炭素数4～10の分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールであり、添加量が10%以下で

あることを特徴とする請求項5～12記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項14】 前記分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールが分岐してもよい1, 2-ペンタンジオールおよび/または分岐してもよい1, 2-ヘキサジオールであることを特徴とする請求項5～13記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項15】 前記アセチレングリコールおよび/またはアセチレナルコール系界面活性剤の添加量が0.1%以上であり前記分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールとの添加量の比(以下単に比と示すものは添加量の重量比を示す)が1:0～1:10であることを特徴とする請求項5～14記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項16】 前記プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび/またはジプロピレングリコールモノブチルエーテルを10%以下含むことを特徴とする請求項5～15記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項17】 前記アセチレングリコールおよび/またはアセチレナルコール系界面活性剤とプロピレングリコールモノブチルエーテルおよび/またはジプロピレングリコールモノブチルエーテルの比が1:0～1:10であることを特徴とする請求項5～16記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項18】 前記ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよび/またはトリエチレングリコールモノブチルエーテルを20%以下含むことを特徴とする請求項5～17記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項19】 前記アセチレングリコールおよび/またはアセチレナルコール系界面活性剤の添加量が0.1%以上でありエチレングリコールモノブチルエーテルおよび/またはトリエチレングリコールモノブチルエーテルとの比が1:0～1:10であることを特徴とする請求項5～18記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項20】 前記式(1)で示される化合物を10%以下含むことを特徴とする請求項5～19記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項21】 前記アセチレングリコールおよび/またはアセチレナルコール系界面活性剤の添加量が0.1%以上であり式(1)で示される化合物との比が1:0～1:10であることを特徴とする請求項5～20記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項22】 前記分散剤なしに分散させた黒色インクを用いるインクジェット記録方法であって、媒体が、普通紙のときには主として該黒色インクを用いて黒色を印字し、光沢紙およびマット紙のときには主として該黒色以外のインクを用いてコンボジットブラックの黒色を印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は普通紙、マット紙あるいは光沢紙に対して高い印字品質が得られ、且つ保存安定性に優れたインクジェット記録用インクセットおよびインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出し、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0003】このようなインクジェット記録に用いられるインクは被記録体である紙への印字において、にじみがないこと、乾燥性がよいこと、様々な被記録体表面に均一に印字できること、カラー印字等の多色系の印字において隣り合った色が混じり合わないことなどの特性が要求されている。また、マット紙や光沢紙を用いても同様な特性が要求されていて、これらの媒体に1つのプリンターを用いて印字が行えることが要求されている。

【0004】従来のインクにおいて、特に顔料を用いたインクの多くは主に浸透性を抑えることで、紙表面に対するインクのぬれを抑え、紙表面近くにインク滴をとどめることで印字品質を確保する検討がなされ、実用化されている。

【0005】しかしながら、カラー印字等の多色系の印字において隣り合った色が混色してしまうという課題がある。このような課題を解決するため、染料を用いたインクの場合インクの紙への浸透性を向上させることや特開平07-266689や特開平08-267903等にあるようにポリアリルアミンの溶液を別に用意して反応させることでブリードなどを低減させることなどが試みられている。

【0006】また、着色材の表面を高分子で被覆する方法としては、インクジェットプリンターに用いるインクとして、特開昭62-95366号公報にあるように、染料インクを内包したマイクロカプセルを用いる方法、特開平1-170672号公報にあるように、水に不溶な溶媒に色素を溶解または分散させこれを界面活性剤で水中で乳化したマイクロカプセル化した色素を用いる方法、特開平5-39447号公報にあるように、水、水溶性溶媒並びにポリエステル少なくとも1種に昇華性分散染料を溶解または分散させた内包物をマイクロカプセル化して記録液に使用する方法、特開平6-313141号公報では着色された乳化重合粒子と水性材料からなるインキ組成物、特開平10-140065では転相

乳化反応や酸析法による方法が検討されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のような染料を用いたものは耐水性、耐光性あるいは耐ガス性などが顔料より劣る。さらに、通常の分散剤で分散させた顔料を用いた場合は耐水性、耐光性および保存安定性はある程度改善されるが、本発明で用いるようなアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質を用いると長期の保存安定性が得られず、インクの再溶解性が悪く、記録液がプリンターのノズル先端付近で乾燥して詰まり易くなるという課題を有していた。

【0008】また、通常の分散剤による分散による方法では本発明で用いることのできるアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質では分散剤の吸脱着反応が起こり、添加量が制限され、十分な印字品質が得られにくい。また、このような分散剤により分散された顔料は分散剤の浮遊物がインク系中に残り、分散剤が十分に顔料分散に寄与せず顔料から剥がれ、粘度が高いものになってしまう。粘度が高くなると顔料等の色材の添加量が制限され特に普通紙において十分な画質が得られない。

【0009】そこで本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは、普通紙、マット紙および光沢紙など媒体を選ばず、混色が生じにくく、十分な発色のある印字が可能であり、さらに吐出安定性、保存安定性、耐水性、耐ガス性および耐光性に優れたインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録装置を提供するところにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録用インクセットは少なくとも黒色インクと黒色以外のインクを備えてなるインクジェット記録用インクセットにおいて、色材に顔料を用い、その黒色インクには分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックおよび／または顔料をポリマーで包含した着色剤、その黒色以外のインクには顔料をポリマーで包含した着色剤を用い、その黒色インクに用いる着色剤とその黒色以外のインクに用いる着色剤のイオン性が異なることを特徴とする。

【0011】また、本発明のインクジェット記録方法は

前記分散剤なしに分散させた黒色インクを用いる場合、媒体が普通紙のときには主としてその黒色インクを用い、光沢紙およびマット紙のときには主としてその黒色以外のインクによるコンポジットブラックの黒色であることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明によるインクジェット記録用インクは、印字の乾燥性がよいことや普通紙における印字のにじみが少なく十分な発色あること、すべての被記録体表面に均一に印字できること、発色性、耐擦性、吐出安定性、保存時安定性に優れることなどの特性が要求されていることに鑑み、鋭意検討した結果によるものである。

【0013】本発明のインクジェット記録用インクセットは少なくとも黒色インクと黒色以外のインクを備えてなるインクジェット記録用インクセットにおいて、色材に顔料を用い、その黒色インクには分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックおよび／または顔料をポリマーで包含した着色剤、その黒色以外のインクには顔料をポリマーで包含した着色剤を用い、その黒色インクに用いる着色剤とその黒色以外のインクに用いる着色剤のイオン性が異なることを特徴とする。

【0014】また、前述の黒色インクがカチオン性基によってカーボンブラックが水に分散可能であり、前述の黒色以外のインクがアニオン性基によってその黒色以外の顔料を水に分散可能とすることを特徴とする。あるいはその逆で、前述の黒色インクがアニオン性基によってカーボンブラックが水に分散可能であり、前述の黒色以外のインクがカチオン性基によってその黒色以外の顔料を水に分散可能とすることを特徴とする。このようにイオン性を異にすることで、黒色と黒以外の色の混色が低減される。通常最も問題になるのは、黒色と黒以外の色の混色である。そして、前述のアニオン性基がカルボキシル基、スルホン酸基、磷酸基および／または硼酸基であり前記カチオン性基が4級アンモニウム塩基である。

【0015】また、本発明のインクジェット記録方法は前記分散剤なしに分散させた黒色インクを用いる場合、媒体が普通紙のときには主としてその黒色インクを用い、光沢紙およびマット紙のときには主としてその黒色以外のインクによるコンポジットブラックの黒色であることを特徴とする。

【0016】前述の分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックは普通紙上では色濃度があり耐擦性も確保できるが、光沢紙やOHP紙のような専用紙上では耐擦性がよくない。従って、普通紙には主に分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックを用いることが好ましい。また、前述の顔料をポリマーで包含した着色剤や転相乳化で作成した場合は光沢紙やOHP紙などの専用紙で十分な発色と耐擦性を得ることができる。しかし、普通紙上では黒色の濃度があまりでない。また、従来のような

分散剤により分散させたインクでは粘度が高くなるため添加量が制限され、十分な発色は得られない。従って光沢紙およびＯＨＰ紙のときには主にその黒色以外のインクによるコンポジットブラックを用いることで耐擦性と発色性を同時に実現できる。ここで主にと表現しているものは５０％以上であることを意味する。

【００１７】前述の黒色インクが前述の分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックおよび／またはカーボンブラックをポリマーで包含した着色剤であり、前述の黒色以外のインクが顔料をポリマーで包含した着色剤を用い、いずれも少なくとも水を含有し、前記黒色インクおよび前記黒色以外のインクのうち少なくとも一方が、アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい１，２－アルキレングリコールおよび／または式（１）で示される化合物から選ばれた１種以上からなる物質を含有することを特徴とする。

【００１８】ここで、少なくとも一方は上記化合物を添加するが、両方とも添加しない場合は黒色と黒色以外の色の混色は低減することができない。

【００１９】式（１）においてＲは炭素数４～１０のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、フェニルアルキル基およびナフチル基であるが、炭素数が３以下では浸透性が得られない。炭素数が１０を越えると分子量が大きくなり、系の粘度が増大しやすいという課題がある。また、特に電歪素子を用いてインクを吐出させるヘッドを用い、ノズル前面を撥水処理した場合、１０を越えると吐出が不安定になりやすい。従って、Ｒは炭素数４～１０であるが、好ましくは４～８である。ｎは分子中の平均値であり１～３０である。ｎが３０を越えると特にエチレンオキシの繰り返しである場合泡の発生が多くなり、インクジェット記録用インクとして使用しづらくなり、また、３０を越えると平均分子量が大きくなるので添加量の割には印字品質向上効果が低く、逆に粘度が上昇するなどの弊害がでる。Ｍはアニオン性基によって顔料を水に分散可能とする場合は水素原子、スルホン酸塩、リン酸塩および／または硼酸塩であり、カチオン性基によって顔料を水に分散可能とする場合は水素原子および／または４級アンモニウム塩である。水素原子以外はアニオン性基によって顔料を水に分散可能とする場合の対イオンはナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミンやトリプロパノールアミンなどのアルカノールアミン塩などとして用いることができ、カチオン性基によって顔料を水に分散可能とする場合の対イオンは塩素イオン、フッ素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、次亜塩素酸

イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、ブタン酸イオン、安息香酸イオン、フェニル酢酸イオン、シクロヘキシルカルボン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、（オルト、パラ、メタ）トルエンスルホン酸イオンなどがある。

【００２０】アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい１，２－アルキレングリコールおよび／または式（１）で示される化合物から選ばれた１種以上からなる物質を用いることで、普通紙や専用紙を用いたときにじみや印字むらが低減して印字品質が良好になる。

【００２１】前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい１，２－アルキレングリコールおよび／または式（１）で示される化合物の添加量が０．５％以上３０％以下であることを特徴とする。０．５％未満では浸透性の効果が低く印字品質が向上しない。３０％を超えると粘度上昇により使いづらくなり、それ以上添加しても印字品質向上の効果がない。より好ましくは１％以上１５％以下である。

【００２２】前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤を５％以下含むことを特徴とする。５％を超えると印字品質の効果が頭打ちであり、添加しても粘度が上昇して使いづらくなり、ヘッドの先端にインクが付着しやすくなり、印字が乱れやすくなる。より好ましい添加量は０．１～２％である。

【００２３】また、少なくとも前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤とジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、１，２－アルキレングリコールおよび／または式（１）で示される化合物から選ばれた１種以上を同時に添加することを特徴とする。アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤とジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい１，２－アルキレングリコールおよび／または式（１）で示される化合物から選ばれた１種以上は同時に用いた方がより印字品質が向上する。

【0024】前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤が0.5%以下のときはジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上は1%以上であることを特徴とする。アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤は少量で浸透性を向上させる効果がある。従って、0.5%以下のときはジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上は1%以上であることが、印字品質向上の観点から好ましい。

【0025】前述の顔料を包含するポリマーが、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分とすることを特徴とする。本発明で用いるアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式

(1)で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質は通常の分散剤分散に用いる分散剤と吸脱着反応を起こすため、脱離した分散剤により印字が乱れるという現象を生じ易い。しかし、上記のポリマーを用いればポリマーが安定に着色剤を包含しているので吸脱着を起こしにくいので好ましい。

【0026】前述の顔料をポリマーで包含した着色剤が少なくとも重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体で該顔料および／または染料を包含したものであることを特徴とする。ここで、重合性基を有する分散剤とは少なくとも疎水基、親水基および重合性基を有するもので、重合性基はアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基あるいはビニル基などであり、共重合性基も同じくクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基あるいはビニル基などになる。

【0027】インクジェット記録用インクとしては粒径が比較的そろっていた方が目詰まりや吐出の安定性の観点から好ましいので、顔料をポリマーで包含した着色剤は、乳化重合によって製造されることが好ましい。また、ポリマーが、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポ

リアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分として用いるので、堅固なポリマーになり、本発明でよいとするアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および／または分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上からなる物質の添加によっても変形せず、しかも均一な粒径を得やすいので好ましい。

【0028】前述の顔料を用いる場合、その顔料をポリマーで包含した着色剤は、重合性基を有する分散剤でその顔料を分散させた後、その分散剤と共重合可能なモノマーと重合開始剤を用いて水中で乳化重合されたものであることを特徴とする。顔料をポリマーで包含した着色剤は、重合性ビニル基、アリル基、アクリロイル基あるいはメタクリロイル基等を有する分散剤で顔料を分散させた後、この分散剤と共重合可能なモノマーと重合開始剤の存在下、水中で乳化重合を行なうことによって得ることができる。

【0029】ラジカル重合の方法としては水中での乳化重合が分散を安定にすることができるので好ましい。その場合、ラジカル重合開始剤および(メタ)アクリル系モノマー、アリル系モノマー、スチレン類から選ばれた1種以上、必要に応じて乳化剤、連鎖移動剤、反応停止剤、触媒などを用いた反応系で加熱によりラジカルを発生させる乳化重合を行なう方法が好ましい。

【0030】前述の分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールが炭素数4~10の分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールであり、添加量が15%以下であることを特徴とする。分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールの中で炭素数が3以下のものは浸透性の向上の効果が低い。炭素数が15を超えると水溶性が低いので本発明のような水溶性インクには使用しづらく、エチレンオキシを付加した構造やスルホン酸基、磷酸基などの水溶性基を導入する必要がある。炭素数が4以上の場合はこのような水溶性基を導入した構造でも構わず、そうすると炭素数は30以下であればよい。そして、添加量は15%以下であることが好ましい。15%を超えると浸透性も頭打ちになりそれ以上添加しても印字品質向上の効果がなく、逆に粘度が増加するので使用しづらくなる。

【0031】そして、前述の分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールが分岐してもよい1, 2-ペンタンジオール(1, 2-PD)および／または分岐してもよい1, 2-ヘキサジオール(1, 2-HD)であり、前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5%以上のときは前述の分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールとの比が1:0~1:10であることを特徴とする。分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールとしてそのまま用いて効果が高いのは分岐してもよい1, 2-ペン

10

20

30

40

50

タンジオールおよび／または分岐してもよい1, 2-ヘキサジオールである。分岐してもよい1, 2-ペンタンジオールは3～15%が好ましい。3%未満のものは浸透性の向上の効果が低く、炭素数が15%を超えると水溶性が低いので本発明のような水溶性インクには使用しづらい。分岐してもよい1, 2-ヘキサジオールは0.5～10%が好ましい。0.5%未満のものは浸透性の向上の効果が低く、炭素数が10を超えると水溶性が低いので本発明のような水溶性インクには使用しづらい。前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5%以上のときはその分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールとの比が1:0～1:10の間が印字品質の観点から好ましく、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールがアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍を超えると印字品質の向上効果が頭打ちでありそれ以上添加しても効果が低く、逆に粘度上昇の弊害を生じる。

【0032】前述のプロピレングリコールモノブチルエーテル(PGMBE)および／またはジプロピレングリコールモノブチルエーテル(DPGMBE)の添加量が10%以下であることを特徴とする。浸透性の必要レベルとして、10%以下の添加が好ましい。10%を超えると印字品質向上の効果が頭打ちであり、逆に粘度上昇の弊害および水溶性が低いことによる溶解助剤の添加が必要になってくる。より好ましくは0.5～5%である。

【0033】また、前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5%以上のときは前述のプロピレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはジプロピレングリコールモノブチルエーテルとの比が1:0～1:10であることが印字品質の観点から好ましく、プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはジプロピレングリコールモノブチルエーテルがアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍を超えると印字品質の向上効果は頭打ちとなりそれ以上添加しても効果がない上に粘度上昇の弊害を生じる。

【0034】前述のジエチレングリコールモノブチルエーテル(DEGMBE)および／またはトリエチレングリコールモノブチルエーテル(TEGMBE)を20%以下含むことを特徴とする。浸透性の必要レベルとして、20%以下の添加が好ましい。20%を超えると印字品質向上の効果が頭打ちであり、逆に粘度上昇の弊害が生じる。より好ましくは0.5～10%である。

【0035】また、前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5%以上のときはジエチレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはトリエチレングリコールモノブチルエーテルとの比が1:0～1:10であることを特

徴とする。1:0即ち添加量0%から1:10即ちアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍まで添加することが印字品質の観点から好ましい。ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはトリエチレングリコールモノブチルエーテルはアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印字品質の向上に役立つが、10倍を超える添加量ではそれらの効果が頭打ちになるのでインクジェット用としては使用しにくくなる。

【0036】前述の式(1)で示される化合物を10%以下含むことを特徴とする。浸透性の必要レベルとして、10%以下の添加が好ましい。10%を超えると印字品質向上の効果が頭打ちであり、逆に粘度上昇の弊害が生じる。より好ましくは0.5～7%である。

【0037】そして、前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5%以上のときは式(1)で示される化合物との比が1:0～1:10であることを特徴とする。1:0即ち添加量0%から1:10即ちアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍まで添加することが印字品質の観点から好ましい。式(1)で示される化合物はアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印字品質の向上に役立つが、10倍を超える添加量ではそれらの効果が頭打ちになるのでインクジェット用としては使用しにくくなる。

【0038】また、前述のインクジェット記録用インクの着色剤である顔料としては、有機顔料、無機顔料等が挙げられ、例えば、黒色インク用としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C. I. ピグメントブラック7)類、または銅酸化物、鉄酸化物(C. I. ピグメントブラック11)、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック(C. I. ピグメントブラック1)等の有機顔料が挙げられるがインクジェット用としては比重が比較的軽く水中で沈降しにくいカーボンブラックが好ましい。更にカラー用としては、C. I. ピグメントイエロー1(ファストイエロー-G)、3、12(ジスチンイエロー-AAA)、13、14、17、24、34、35、37、42(黄色酸化鉄)、53、55、74、81、83(ジスチンイエロー-HR)、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、153、C. I. ピグメントレッド1、2、3、5、17、22(ブリアントファーストスカーレット)、23、31、38、48:2(バーマントレッド2B(Ba))、48:2(バーマントレッド2B(Ca))、48:3(バーマントレッド2B(Sr))、48:4(バーマントレッド2B(Mn))、49:1、52:2、53:1、57:1(ブリアントカーミンB)、60:1、63:1、63:2、64:1、81(ロータ

シシ6Gレキ)、83、88、101(べんがら)、104、105、106、108(カシシ6Gレキ)、112、114、122(カシシ6Gレキ)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、202、209、219、C. I. ピグメントブルー1、2、15(カシシ6Gレキ)、15:1、15:2、15:3(カシシ6Gレキ)、15:4、15:6(カシシ6Gレキ)、16、17:1、56、60、63、C. I. ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36、等10が使用できる。

【0039】これらの着色剤の添加量は、0.5~30%が好ましいが、さらには1.0~12%が好ましい。これ以下の添加量では印字濃度が確保できなくなり、またこれ以上の添加量ではインクの粘度増加や粘度特性に構造粘性が生じ、吐出安定性が悪くなる傾向になる。

【0040】また、顔料の粒径は25 μ m以下が好ましく、より好ましくは1 μ m以下の粒子からなる顔料を、さらに好ましくは0.01~0.15 μ mの粒子からなる顔料が吐出安定性の観点から好ましい。

【0041】本発明におけるインクジェット記録用インクは、その放置安定性の確保、インク吐出ヘッドからの安定吐出等の目的で保湿剤、溶解助剤、浸透制御剤、粘度調整剤、pH調整剤、溶解助剤、酸化防止剤、防黴剤、腐食防止剤、金属イオン捕獲剤等種々の添加剤を添加する場合がある。

【0042】以下、それらを例示する。

【0043】インクのノズル前面で乾燥を抑えるために水溶性のあるグリコール類を添加することが好ましく、その例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。

【0044】また、本発明においてはノズル前面でインクが乾燥して詰まることを抑制するために、多くの種類の糖類を用いることもできる。単糖類および多糖類があり、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類を用いることができる。そしてその添加量は0.05%以上で30%以下がよい。0.05%未満ではインクがヘッドの先端で乾燥して詰まる目詰まり現象を回復させる効果は少なく、30%を超えるとイ50

ンクの粘度が上昇して適切な印字ができなくなる。一般的な糖類である単糖類および多糖類のグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等のより好ましい添加量は3~20%である。アルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類はインクにしたときの粘度が高くなり過ぎない程度の添加量にする必要がある。

【0045】その他に水と相溶性を有し、インクに含まれる水との溶解性の低いグリコールエーテル類やインク成分の溶解性を向上させ、さらに被記録体たとえば紙に対する浸透性を向上させ、あるいはノズルの目詰まりを防止するために用いることのできるものとして、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ t -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどがあり、これらを適宜選択して使用することができる。

【0046】また、本発明になるインクにはさらに浸透性を制御するため、他の界面活性剤を添加することも可能である。添加する界面活性剤は本実施例に示すインク系との相溶性のよい界面活性剤が好ましく、界面活性剤のなかでも浸透性が高く安定なものがよい。その例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などがあげ

られる。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などがある。

【0047】また、pH調整剤、溶解助剤あるいは酸化防止剤としてジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩などがある。

【0048】さらに、粘度調整剤としては、ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、アラビアゴムスターチなどがある。

【0049】また、カラーインクの作成においては本発明で用いることのできる反応性界面活性剤モノマーとしては多くの市販品を用いることができ、たとえば第一工業薬品株式会社のアクアロンHSシリーズ（アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025）、アクアロンRNシリーズ（RN-10、RN-20、RN-30、RN-50、RN-2025）、ニューフロンティアシリーズ（ニューフロンティアN-177E、S-510）、旭電化株式会社のアデカリアソープSEシリーズ（SE-10N、SE-1025A、S

E-1025N）、アデカリアソープNEシリーズ（NE-10、NE-20、NE-30、NE-40）などが挙げられる。

【0050】また、上記反応性界面活性剤モノマーと反応させるモノマーはアニオン分散の場合アクリロニトリル、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリレート類、アクリル酸類、アリル化合物類でもよい。カチオン分散の場合はN、N'-ジアミノエチルメタクリレート、N、N'-ジアミノエチルアクリレート、N、N'-ジアミノエチルアクリルアミド、N、N'-ジアミノエチルメタクルアミド、N、N'-ジアミノエチルメタクリレート、N、N'-ジアミノプロピルアクリルアミド、N、N'-ジアミノエチルメタクリルアミドなどがある。これらを重合したものの4級化はエピクロロヒドリン、ベンジルクロライド、塩化メチル、ジメチル硫酸などを用いて行なうことができる。

【0051】さらに、分散方法は超音波分散の他に、ビーズミル、サンドミル、ロールミルなどによる方法など他の分散方法を用いてもよい。

【0052】また、顔料をポリマーで包含した着色剤を作成する物質として、2重結合を有するアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基あるいはアリル基を有するモノマーやオリゴマー類を用いることができる。例えばスチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブチルメタクリレート、(α、2、3または4)-アルキルスチレン、(α、2、3または4)-アルコキシスチレン、3、4-ジメチルスチレン、α-フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N'-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N、N'-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N、N'-ジエチルアクリルアミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、その他アルキル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、その他含フッ素、含塩素、含珪素（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸アミド、（メタ）アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は（モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、1、8-オクタンジオール

および1、10-デカンジオール等の(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ、トリ)(メタ)アクリレート、ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等アクリル基やメタクリル基を有する化合物を用いることができる。

【0053】また、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分とするようにこれらのポリマーを添加しながら作成することもできる。

【0054】重合開始剤は過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウムその他、過硫酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどラジカル重合に用いられる一般的な開始剤を用いることができるが本発明の好ましい態様においては、水溶性の重合開始剤が好ましく用いられる。

【0055】本発明においては、乳化重合では連鎖移動剤を用いることもできる。例えば、t-ドデシルメルカプタンの他にn-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいはジペンテン、インデン、1、4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサントゲンなどが挙げられる。

【0056】分散剤なしに水に分散させたカーボンブラックは、カーボンブラックの表面を酸によって酸化させることによって作成することができる。また、オリエン化学CW1とキャボットのキャボジェットシリーズとして入手可能である。

【0057】通常のカーボンブラックは酸性カーボンでも塩基性カーボンでも親水性基が少なくそのままでは水性インクに用いることができる程度水に分散しない。従って、表面処理することで水に分散可能になる。そのため、カーボンブラックを硫酸、発煙硫酸あるいは無水硫酸等硫酸類を用いて表面をスルホン化する方法、硝酸を用いる方法あるいは例えば特開平8-3498にあるように次亜塩素酸塩で表面を酸化する方法などがある。

【0058】また、本発明においては特公平7-94634号公報あるいは特開平8-59715号公報に掲載されているような顔料微粒子をカプセル化したものを用いることもできる。

【0059】

【実施例】次に具体的な実施の形態について説明する。

【0060】本発明において示す着色剤は顔料を用いる場合について述べる。実施例、および比較例における顔料1はカーボンブラック顔料、顔料2はフタロシアニン顔料、顔料3はジメチルキナクリドン顔料、顔料4はジケトピロロピロール顔料を用いた。しかし、これらに限定されず多くの有機、無機顔料を用いることができる。〈〉中にそれぞれの平均粒径をnm(ナノメートル)単位で示す。

【0061】アニオン性基によって分散剤なしに水に分散可能なカーボンブラックとしてはキャボジェット300を用いた。(黒色分散液1:アニオン)、カチオン性基によって分散剤なしに水に分散可能なカーボンブラックはキャボジェットIJX55を用いた。(黒色分散液2:カチオン)

【0062】(アニオン性基によって水に分散可能なポリマー包含カーボンブラックの作成)(黒色分散液3:アニオン)

特開平10-316909号公報に記載された実施例1と同様の方法により、超音波発生機、攪拌機、滴下装置、水冷式還流コンデンサー、および温度調整器を備えた反応容器にカーボンブラック顔料であるラーベンC(コロンビアンカーボン製)5部(以下単に部と示すものは重量部を示す)と、重合性界面活性剤である旭電化株式会社製のアデカリアソープSE-10Nを3部とをイオン交換水80部中に加えて超音波を4時間かけて分散処理を行なう。次いで、アクリロニトリル1.6部と、過硫酸カリウム0.05部とをさらに加えて60℃で48時間重合反応を行なう。得られた溶液を0.4μmのメンブレンフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。

【0063】次に、反応容器にイオン交換水27部とラウリル硫酸ナトリウム0.05部を添加し、さらにイオン交換水100部と重合開始剤として過硫酸カリウムを0.5部入れ、窒素雰囲気70℃を保持する。次いで、アデカリアソープSE-10Nを3部入れて攪拌した後、スチレン15部、テトラヒドロフルフリルメタクリレート6部、ブチルアクリレート45部およびt-ドデシルメルカプタン0.02部を入れた混合溶液を、滴下し反応させた後に、水酸化ナトリウムで中和してpH9.5に調整してから0.3μmのフィルターでろ過してポリマー包含顔料1とする。

【0064】(アニオン性基によって水に分散可能な黒色以外のインクの作成)上記と同様な手法で顔料2、3および4の分散液を得る。顔料2の分散液はピグメントブルー15:3(フタロシアニン顔料:クラリアント製)(シン分散液1:アニオン)、顔料3の分散液はピグメントレッド122(ジメチルキナクリドン顔料:クラリアント製)(マゼンタ分散液1:アニオン)、顔料4の分散液はピグメントイエロー180(ジケトピロロピロール:クラリアント製)(イエロー分散液1:アニ

オン)を用いる。

【0065】カチオン性基によって水に分散可能なカーボンブラックをポリマーで包含した着色剤、およびカチオン性基によって水に分散可能な黒色以外のインクとしては以下の方法を用いた。

【0066】(カチオン性基によって水に分散可能なポリマー包含カーボンブラックの作成) (黒色分散液4：カチオン)

超音波発生機、攪拌機、滴下装置、水冷式還流コンデンサー、および温度調整器を備えた反応容器にカーボンブラック顔料であるラーベンC (コロンビアンカーボン製) 5部と、重合性界面活性剤である旭電化株式会社製のアデカリアソープSE-10Nを3部とをイオン交換水80部中に加えて超音波を4時間かけて分散処理を行なう。次いで、N, N'-ジメチルアミノアミノエチルメタクリレート16部とスチレン10部を別に溶液重合して、重合後にエピクロルヒドリンで4級化したものを用い、過硫酸カリウム0.05部とをさらに加えて60℃で48時間重合反応を行なう。得られた溶液を0.4μmのメンブレンフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。

【0067】次に、反応容器にイオン交換水27部とラウリル硫酸ナトリウム0.05部を添加し、さらにイオン交換水100部と重合開始剤として過硫酸カリウムを0.5部入れ、窒素雰囲気70℃を保持する。次いで、アデカリアソープSE-10Nを3部入れて攪拌した後、スチレン15部、N, N'-ジメチルアミノアミノエチルメタクリレート40部およびt-ブチルメルカ*

*ブタン0.02部を入れた混合溶液を、滴下し反応させた後に、エピクロルヒドリンで4級化しプロピオン酸で中和してpH5.5に調整してから0.3μmのフィルターでろ過してポリマー包含顔料カーボンブラックとする。

【0068】(カチオン性基によって水に分散可能な黒色以外のインクの作成) 上記と同様な手法で顔料2、3および4の分散液を得る。顔料2の分散液はピグメントブルー15：3 (フタロシアニン顔料：クラリアント製) (シアン分散液2：カチオン)、顔料3の分散液はピグメントレッド202 (ジメチルキナクリドン顔料：クラリアント製) (マゼンタ分散液2：カチオン)、顔料4の分散液はピグメントイエロー180 (ジケトピロロピロール：クラリアント製) (イエロー分散液2：カチオン)を用いる。

【0069】(インクの調製例) 以下具体的に、本発明によるインクジェット記録用インクの組成を示す。着色剤 (ポリマー包含顔料) の添加量はその量 (固形分濃度) を重量で換算したものと示す。() は用いた顔料、<> は顔料の粒径をnm単位で示す。尚、本実施例中の残量の水と示す中にはインクの腐食防止のためプロキセルXL-2を0.1から1%、インクジェットヘッド部材の腐食防止のためベンゾトリアゾールを0.001から0.05%、インク系中の金属イオンの影響を低減するためにEDTAを0.01から0.03%をそれぞれイオン交換水に添加したものを用いた。

【0070】

<黒色インク1>		添加量 (%)
着色剤1 (黒色分散液1：アニオン) <105>		4.5
オルフィンE1010		0.2
グリセリン		9.0
1, 5-ペンタンジオール		5.0
トリエタノールアミン		0.8
水		残量
オルフィンE1010 (アセチレングリコール系界面活性剤：日信化学工業株式会社製)		

【0071】

<黒色インク2>		
着色剤1 (黒色分散液2：カチオン) <90>		5.5
オルフィンSTG		0.1
ジエチレングリコール		7.0
チオジグリコール		3.5
1, 6-ヘキサンジオール		5.0
トリエタノールアミン		1.0
水酸化カリウム		0.1
水		残量
オルフィンSTG (アセチレングリコール系界面活性剤：日信化学工業株式会社製)		

【0072】

21

22

<黒色インク3>

着色剤2 (黒色分散液3:アニオン) <85>	4.5
TEGmBE	5.0
DEGmBE	2.0
ジプロピレングリコール	5.0
サーフィノール465	1.2
トリエタノールアミン	0.9
水	残量

TEGmBE: トリエチレングリコールモノブチルエーテル

DEGmBE: ジエチレングリコールモノブチルエーテル

サーフィノール465 (アセチレングリコール系界面活性剤: エアプロダクツ (米国) 製)

【0073】

<黒色インク4>

着色剤4 (黒色分散液1:アニオン) <80>	5.0
1、2-ヘキサンジール	3.0
TEGmBE	3.0
サーフィノール61	0.5
テトラチレングリコール	9.0
1、5-ペンタンジオール	2.0
ジメチル-2-イミダゾリジノン	2.0
安息香酸ナトリウム	0.1
トリエタノールアミン	0.7
水	残量

サーフィノール61 (アセチレンアルコール系界面活性剤: エアプロダクツ (米国) 製)

【0074】

<シアンインク1>

着色剤5 (シアン顔料1:アニオン) <70>	3.0
1、2-ペンタンジオール	5.0
DPGmBE	2.0
DEGmBE	7.0
グリセリン	14.0
トリエタノールアミン	0.9
水	残量

DPGmBE: ジプロピレングリコールモノブチルエーテル

【0075】

マゼンタインク1

着色剤6 (マゼンタ顔料1:アニオン) <95>	5.0
オルフィンE1010	1.0
式(1)で示される化合物1	6.0
グリセリン	15.0
チオジグリコール	2.0
1、5-ペンタンジオール	1.0
トリエタノールアミン	0.9
水	残量

式(1)で示される化合物1はメチルイソブチルカルビ
ノールにまずプロピレンオキシ基を平均で1.5モル付
加した後、エチレンオキシ基を平均で5モル付加して末*

* 端がOH基になっている物質である。

【0076】

<イエローインク1>

23

24

着色剤7 (イエロー顔料1:アニオン) <75>	5.0
サーフィノール61	0.5
DEGmBE	4.0
式(1)で示される化合物2	3.0
グリセリン	15.0
トリメチロールプロパン	1.0
トリメチロールエタン	1.0
サーフィノール465	1.0
トリエタノールアミン	0.5
KOH	0.05
水	残量

式(2)で示される化合物2はイソオクタノールにプロピレンオキシ基を平均で2モル付加したのち、末端OH基にスルホン酸基を導入し、ナトリウムを対イオンとし*

*て用いた物質である。
【0077】

<シアンインク2>

着色剤8 (シアン顔料2:カチオン) <80>	5.5
オルフィンSTG	1.0
PGmBE	2.0
DEGmBE	8.0
グリセリン	7.0
ジエチレングリコール	5.0
テトラエチレングリコール	5.0
トリエタノールアミン	0.9
KOH	0.1
水	残量

PGmBE:プロピレングリコールモノブチルエーテル

【0078】

<マゼンタインク2>

着色剤9 (マゼンタ顔料2:カチオン) <125>	3.0
1,2-ペンタンジオール	5.0
DPGmBE	2.0
DEGmBE	7.0
グリセリン	14.0
トリエタノールアミン	0.9
水	残量

【0079】

<イエローインク2>

着色剤10 (イエロー顔料2:カチオン) <80>	5.0
オルフィンE1010	1.0
式(1)で示される化合物2	6.0
グリセリン	15.0
チオジグリコール	2.0
1,5-ペンタンジオール	1.0
トリエタノールアミン	0.9
水	残量

式(1)で示される化合物2はメチルイソブチルカルビノールにまずプロピレンオキシ基を平均で1.0モル付加した後、エチレンオキシ基を平均で4モル付加して末端がOH基になっている物質である。

【0080】表1に本発明になるインクセットの例と

リードの評価結果を示す。インクセット1~4は黒色と黒色以外の色のイオン性が異なる場合、インクセット5~8は黒色と黒色以外の色のイオン性が同じ場合である。表1中Aは極めてよい、Bはよい、Cは悪い、Dは極めて悪いということを示す。

【0081】

* * 【表1】

インクセットおよびブリードの評価結果

インクセット	黒色	シアン	マゼンタ	イエロー	ブリード
インクセットa	黒色インク1	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	A
インクセット2	黒色インク2	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	A
インクセット3	黒色インク3	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	A
インクセット4	黒色インク4	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	A
インクセット5	黒色インク2	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	D
インクセット6	黒色インク1	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	D
インクセット7	黒色インク4	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	C
インクセット8	黒色インク3	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	C

【0082】表1の結果から明らかなように、本発明で用いるインクジェット記録用インクを用いるとブリードが良好なことが分かる。

【0083】尚、これらの印字評価の測定はセイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンタMJ-930Cを用いて360dpiの普通紙モードで行なった。これらの評価に用いた紙は、ヨーロッパ、アメリカおよび日本の市販されている普通の紙でConqueror紙、Favorit紙、Modo Copy紙、Rapid Copy紙、EPSON EPP紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neenha Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり紙、Xerox R紙であり、表1中のブリード結果は平均値である。

【0084】以上のように、本発明においては印字画像の紙等の被記録体に対するブリードが低減される高品質で実用性の高いインクジェット記録用インクを提供することができる。

【0085】また、実施例1～10のインクをガラス製のサンプル瓶に入れ密栓後、それぞれ60℃/1週間放置し、放置前後でのインクの発生異物、物性値（粘度、表面張力）について調べた。その結果いずれのインクも異物の発生、物性値の変化が殆ど無く、良好な保存安定性であった。

【0086】従来のように一般的な分散剤で分散させた場合は本発明でよいとする添加剤（アセチレングリコールおよび/またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-アルキレングリコールおよび/または式（1）で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質）を用

いることが難しく、そのため十分な印字品質が得られない。さらに、顔料を用いているので基本的に水に不溶であるので耐水性は通常の染料を用いる場合より格段に優れた印字物になるという効果を有する。また、着色剤が顔料であるので耐光性や耐ガス性が優れる。さらに、着色剤を被覆するポリマーの機能を用いる場合は重合モノマーやその他の反応剤によって自由に変えられるので、多彩な機能（耐光性、耐ガス、着色性、光沢性、定着性など）を持たせることができるという効果も有する。

【0087】また、本発明である黒色の印字方法について説明する。普通紙に黒色を印字する場合は分散剤なしに水に分散させたカーボンブラックを用いたインク（黒色分散液1を用いた以外は黒色インク3と同じ組成で作成した）とシアンインク2、マゼンタインク2およびイエローインク2の組み合わせによるコンボジットブラックで、普通紙と専用紙（光沢紙、マット紙）に各割合で印字したときの色濃度と耐擦性の評価結果を表2に示す。表2では普通紙としてConqueror紙、Rapid Copy紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙を、光沢紙としてセイコーエプソン製インクジェット用専用光沢紙MJA4SP3、マット紙としてセイコーエプソン製スーパーファイン専用紙MJA4SP1を用いた場合について示す。表2においてOD値はマクベス濃度計によって測定し、耐擦性は三菱鉛筆製プラスチック消しゴムを60℃の傾きで加重1kgで擦ることによって行った。3回以上擦っても剥がれないものをA、1回擦っても剥がれないものをB、1回でわずかに擦れるものをC、1回でかなり擦れるものをDとする。

【0088】

【表2】

27
普通紙と専用紙（光沢紙、マット紙）に各割合で印字したときの色濃度と耐擦性の評価結果

紙種	黒色インク (%)	コンボジットブラック (%)	OD値	耐擦性
Conqueror紙	100	0	1.35	B
	80	20	1.33	B
	55	45	1.30	A
	35	65	1.22	A
	0	100	1.15	A
Rapid Copy紙	100	0	1.36	B
	80	20	1.33	B
	55	45	1.32	A
	35	65	1.23	A
	0	100	1.17	A
Xerox 4024紙	100	0	1.34	B
	80	20	1.33	B
	55	45	1.31	A
	35	65	1.20	A
	0	100	1.14	A
Xerox 10紙	100	0	1.35	B
	80	20	1.33	A
	55	45	1.30	A
	35	65	1.21	A
	0	100	1.14	A
専用光沢紙	100	0	1.66	D
	80	20	1.60	C
	55	45	1.55	C
	35	65	1.55	B
	0	100	1.55	A
スーパーファイン専用紙	100	0	1.55	C
	80	20	1.53	B
	55	45	1.52	B
	35	65	1.52	A
	0	100	1.52	A

【0089】表2の結果から明らかのように黒色を印字する場合、普通紙においては主に分散剤なしに水に分散させたカーボンブラックを用いたインクを用いることで高いOD値が得られ耐擦性も問題なく、専用紙においては主に顔料の表面をポリマーで包含した着色剤の組み合わせによるコンボジットブラックで耐擦性が得られてOD値も高く維持できるので、本発明により普通紙でも専用紙でも高いOD値と十分な耐擦性が得られるインクジェット記録セットおよびインクジェット記録方法であることがわかる。

【0090】また、同様に黒色分散液2を用いた以外は黒色インク3と同じ組成により作成したインクとシアンインク1、マゼンタインク1およびイエローインク1の組み合わせによるコンボジットブラックでも同様であ

る。

【0091】また、本発明においてはカラーの印字については、普通紙でも専用紙でも十分な発色が得られ、耐擦性も得られるので問題ない。従って、本発明のインクジェット記録用インクセットとインクジェット記録方法により、普通紙でも専用紙でも媒体を選ばず、黒色部分もカラー部分も十分な発色と耐擦性を有する印字を形成することができる。

【0092】尚、本発明はこれらの実施例に限定されずと考えるべきではなく、本発明の主旨を逸脱しない限り種々の変更は可能である。

【0093】

【発明の効果】以上述べたように本発明は普通紙、マット紙および光沢紙など媒体を選ばず、混色が生じにく

く、十分な発色のある印字が可能であり、さらに吐出安定性、保存安定性、耐水性、耐ガス性および耐光性に優*

* れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録装置を提供するところにある。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 FC01

2H086 BA01 BA53 BA55 BA59 BA62

4J037 AA02 AA08 AA30 CC13 CC16

CC25 CC27 CC28 CC30 DD24

EE02 EE12 EE43 FF15

4J039 AD03 AD09 AE06 AE08 AE09

AE10 AE11 BA04 BA12 BA13

BC07 BC09 BC13 BC14 BC15

BC33 BC40 BC41 BC50 BC51

BC60 BE01 BE12 BE22 CA06

EA14 EA35 EA36 EA38 EA39

EA42 EA44 EA46 EA47 GA24